

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-337284

(43) 公開日 平成4年(1992)11月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14		8815-3K		
H 0 1 L 33/00	A	8934-4M		
H 0 5 B 33/10		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-109165

(22) 出願日 平成3年(1991)5月14日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 森 吉彦

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 遠藤 宏

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【目的】 発光効率が良好で、耐久性に優れた有機電界発光素子を得る。

【構成】 一对の電極間に正孔移動性化合物と電子移動性化合物と蛍光物質からなる発光層を有する有機電界発光素子において、輝度のバラツキが平均輝度の5%以内であることを特徴とする有機電界発光素子。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に有機物からなる発光層を有し、該発光層が正孔移動性化合物と電子移動性化合物と蛍光物質からなり、その厚さが2500Å以下である有機電界発光素子において、輝度のバラツキが平均輝度の5%以内であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 支持体上の電極に正孔移動性化合物、電子移動性化合物および蛍光物質を含有する溶液を塗布、乾燥させて有機電界発光素子を製造するにさいし、支持体上の電極に該溶液を塗布した後、乾燥時に溶剤蒸気中で

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐久性に優れた高効率の有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機電界発光素子は、有機蛍光体を対向電極ではさんで構成されており、一方の電極から注入された電子ともう一方の電極から注入された正孔が、発光層内で再結合するときに発光するものである。このような素子には、発光体としては例えばアントラセンのような有機蛍光体の単結晶や蒸着法により形成された薄膜の利用が試みられたが、キャリアーである正孔あるいは電子の密度が非常に小さく、キャリアーの移動や再結合などによる機能分子の励起確率が低いため、効率のよい発光が得られず、消費電力や輝度の面で満足できるものになっていない。

【0003】 さらに、陽極と発光層の間に正孔注入層を設けキャリアーである正孔の密度をあげることで高い発光効率を得られることが特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報によって知られている。さらに、特開昭63-264692号公報においては正孔注入輸送層と陰極の間に設ける発光層をホール及び電子の両方の注入を持続することができる単一の有機質ホスト物質と少量の蛍光物質により構成することにより、広い範囲で発光波長を制御でき、高い発光効率を得られることが知られている。

【0004】 しかしながらこれらにおいては、連続発光させたときの耐久性に乏しくまた、膜の形成は真空蒸着法によるのが常識であり、従って生産性に劣るのが欠点であった。そこで本発明者らは発光効率が高く、かつ安価で製造容易な有機エレクトロルミネッセンス素子を得る方法の特願平2-275298号、特願平3-51106号で提案している。これらにおいては有機層は溶液からの塗布により形成され、安価でかつ製造容易な素子が得られるが、高輝度で発光させた時の安定性が必ずしも十分でなかった。

【0005】

2

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これらの問題を解決して、耐久性に優れた高効率の有機電界発光素子を提供し、さらに安価で生産性に優れた製造方法を提供せんとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、有機電界発光素子の耐久性を向上させるために鋭意研究を重ねた結果、輝度のバラツキを小さくする事により、耐久性に優れた高効率の有機電界発光素子が得られることを見だし本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、一对の電極間に有機物からなる発光層を有し、該発光層が正孔移動性化合物と電子移動性化合物と蛍光物質からなり、その厚さが2500Å以下である有機電界発光素子において、輝度のバラツキが平均輝度の5%以内であることを特徴とする有機電界発光素子を提案するものである。また、支持体上の電極に正孔移動性化合物、電子移動性化合物および蛍光物質を含有する溶液を塗布、乾燥させて素子を製造するにさいし、支持体上の電極に該溶液を塗布した後、溶剤蒸気中でレベリングすることを特徴とする塗布型有機電界発光素子の製造方法を提案するものである。

【0007】 本発明における輝度のバラツキとは、陽極または陰極によって規定される同一素子内を、測定面積0.1mmφの輝度計を用いて2カ所以上測定したときの全測定値の相加平均を平均輝度とし、最高輝度または最低輝度と平均輝度との差の大きい方の値の平均輝度に対する百分率を意味する。以下、本発明につき詳細に説明する。

【0008】 有機電界発光素子は、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子が発光層内で再結合するときに発光するものであり、電流注入型の発光素子と呼ばれる。このような発光素子は通常一定電流条件の下で発光させる。しかし、一定電流条件でもその発光輝度は徐々に低下していく。この原因は明らかではないが、用いる化合物が分解したりあるいは正孔注入輸送層と発光層の界面において両層が混じり合い、明確に両層の機能が分離できなくなる結果、正孔の注入・移動能力が低下し、同時に発光機能も低下するためと考えられている。そのため耐久性の向上には、より安定な化合物を見出すことが重要と考えられている。従って、本発明のように輝度のバラツキを少なくすることによって耐久性が向上することはまったく予想できないことであった。また、この輝度のバラツキの少ない素子は、塗布法により製作する場合、発光層を電極上に塗布した後、乾燥時に溶剤蒸気中でレベリングするという簡単な方法により製造することができる。

【0009】 溶液を支持体上に塗布し、乾燥させてシート状物体を製造する場合の塗布・乾燥方法は従来から多数提案されている。例えば、有機溶媒系溶液の場合に、塗布組成物、支持体およびガス雰囲気の温度を低温で同

3

一にし、形成シート状物体の表面平滑性を向上させる方法(特公昭54-6253)が知られている。これらの塗布方法は溶液を支持体に塗布後ただちに乾燥工程にはいる。この乾燥工程は、乾燥過程で支持体上の塗布液膜の中で対流が起こり膜厚むらになるのを防ぐため通常、乾燥空気を循環させたり、温風を吹きつけたりして強制的に行われるのが常識であり、特に大面積の基板に連続的に塗布する場合に有効である。

【0010】しかしながらこれらの方法は、塗布型有機電界発光素子の様に膜厚が2500Å以下と薄く、かつ高度に表面平滑性が要求される場合には、表面に凹凸ができ膜厚が不均一になったり、点状の非塗布部(ピンホールとよぶ)ができるなど、塗布膜の欠陥が生じ十分でない。なぜなら、有機電界発光素子のように薄膜の両側に電極を形成し、電極間に電流を流して発光させる場合には、ごく微少な部分においても膜厚の均一性が要求されるからである。膜厚が不均一な場合、電流は膜厚の薄い部分により多く流れるため薄い部分は強く発光し、厚い部分の発光は弱くなり、発光強度が不均一になる。またピンホールができると電流のリーク部分が形成され発光効率が低くなったり、あるいは全く発光しないなど有機電界発光素子にとって好ましくない現象が生じるためである。

【0011】ところが塗布後、乾燥時に溶剤蒸気中でレベリングすることにより、均一な発光をする素子が得られる。同時に従来の塗布方法では支持体上の表面の欠陥が原因で、はじきやピンホールが生じることがあったが、本発明の方法を用いれば、はじきやピンホールが生じにくくなる。乾燥時のレベリングに用いる溶剤は、発光層溶液と同じ溶剤を用いるのが好ましいが、混合溶剤の場合にはそのうちの成分のみをレベリングの溶剤として用いてもよい。

【0012】レベリング時の溶剤濃度は高い方が好ましく、0.1%以上、より好ましくは1%以上、飽和濃度以下が好ましく、レベリングの時間は長い方が好ましいが通常10秒以上であればよい。その時の温度は特に限定しないが、必要に応じて加熱してもよい。レベリングするための高濃度の溶剤蒸気を含んだ空気を得るには、溶剤蒸気と空気を所定の割合に混ぜて送風・循環してもよいし、あるいは溶剤を溜めた容器などを乾燥ゾーン中に設けてもよい。

【0013】本発明における有機電界発光素子は、陽極と陰極の間に有機物からなる発光層を有し、該発光層が正孔移動性化合物と電子移動性化合物と蛍光物質からなるが、必要に応じて正孔注入層をおよび/または正孔阻止層、電子注入層を有していてもよい。発光層は、正孔移動性化合物、電子移動性化合物、蛍光物質および高分子結着剤により構成されていてもよく、正孔移動性化合物、電子移動性化合物あるいは蛍光物質の機能を高分子結着剤が有していてもよい。

4

【0014】正孔注入層は陽極と発光層の間に設ける層であり、正孔移動性化合物により形成され、正孔移動性化合物単体あるいは必要に応じて高分子結着剤を用いて形成される。正孔阻止層、電子注入層は発光層と陰極の間に設ける層であり、電子移動性化合物により形成され、電子移動性化合物単体あるいは必要に応じて高分子結着剤を用いて形成される。

【0015】正孔移動性化合物としては、イオン化ポテンシャルが8eVより小さく、 $1 \times 10^5 \text{ V/cm}^2$ の電界強度における正孔移動度が $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上の化合物が用いられ、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾールなどの3級アミン類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、オキサジアゾール類、ヒドラゾン系化合物などのよく知られた化合物が用いられ、正孔移動性化合物と高分子結着剤の機能を兼ね備えたものとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(4-ジフェニルアミノフェニルメチルメタクリレート)、ポリ(フェニルメチルシリレン)などのポリシリレンなどを挙げるができる。

【0016】電子移動性化合物としては、電子親和力が0.1eVより大きい化合物が好ましく、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、スチリル化合物、ビニレン化合物、ジアリールブタジエン類、スチルベン化合物などであり、電子移動性化合物と高分子結着剤の機能を兼ね備えたものとして、1, 3, 4-オキサジアゾール骨格を主鎖あるいは側鎖に含む重合体を挙げるができる。

【0017】蛍光物質としては、色素レーザー用の色素、蛍光増白剤、あるいは紫外線照射により蛍光を示す化合物の中から任意に用いることができる。たとえば、アントラセン、ナフタレン、ペリレンなどの芳香族化合物、蛍光性ケマリン染料、キサンテン染料、スチリル色素などを挙げるができる。高分子結着剤としてはポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルフォン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂等の溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の硬化性樹脂を用いることができる。

【0018】本発明方法において塗布溶液は、上記固形成分を有機溶剤に溶解してえられる。使用できる有機溶剤は、沸点が150℃以下の有機溶剤であれば任意に選択でき、たとえばトルエン、メチルエチルケトン、ジオ

5

キサン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、酢酸エチル、アセトン、エチルアルコールなどの単一のあるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。

【0019】いずれの場合においても塗布溶液は均一に溶解している必要があり、用いる材料を溶解できるような溶剤を選択する。本発明における有機電界発光素子は、支持体上の陽極の上に発光層を形成し、ついで陰極を形成すればよく、あるいはその逆の順序でもよい。また必要に応じて、陽極の上に正孔注入層を形成したのち発光層を形成し、さらにその上に正孔阻止層、電子注入層を形成してもよい。

【0020】陽極としては絶縁性支持体上に形成された透明あるいは不透明な導電性物質が用いられるが、陰極が不透明な場合には陽極は透明である必要がある。好ましい例としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム (ITO) などの導電性酸化物あるいは金、銀、クロムなどの金属、よう化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどを挙げることができる。

【0021】陰極として好ましいのは例えばインジウム、銀、アルミニウム、鉛、マグネシウム、ランタン、ユーロピウム、イッテルビウムなどの金属や希土類単体、あるいはこれらを複合して形成した半透明または不透明電極が挙げられる。絶縁性支持体としては、特に限定はなく、ポリエチレンテレフタレート、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、などの可とう性の支持体でもあるいはガラスでもよい。

【0022】塗布の方法は、浸漬塗工法、スピコート法、スプレーコート法、ロール塗工法などの通常よく知られた塗工法により行なうことができるが、特に浸漬塗工法においてよりその効果が顕著である。溶液濃度は塗布方法、膜厚によって異なるが通常固形分が0.5～5重量%が好ましい。

【0023】本発明の方法は、例えば浸漬塗工法においては塗布溶液を満たした浸漬槽の上部に溶剤を充填させたゾーンを設ければよい。塗工装置の例を図1に示した。6は浸漬槽であり、この中に塗布溶液7が入られる。3は、溶剤溜であり、高濃度の溶剤蒸気ゾーンをつくるため、なかに溶剤2が入られる。この溶剤を充填させたゾーンには塗布溶液に用いた溶剤と同一組成の溶媒を用いるのが好ましい。支持体の熱容量が小さく、高濃度の溶剤蒸気中を通過中に支持体の温度が低下するような場合は、溶剤蒸気を充填させたゾーンを加熱装置8を用いて加熱してもよい。

【0024】高濃度の溶剤蒸気中を通過させた後には通常よく知られた乾燥ゾーンを設け、乾燥すればよい。本発明の有機電界発光素子は発光効率が高く、発光の均一性が高いので、液晶ディスプレイのバックライトなどの面発光光源としてあるいはフラットパネルディスプレ

6

イなどの各種の表示素子などに用いることができる。

【0025】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0026】

【実施例1】100mm角、厚さ1.1mmのガラス上に1000Åの厚さにITOを成膜したガラス基板 (ITOガラス) (HOYA (株) 製) をアセトン中で超音波洗浄し風乾したのち、紫外線洗浄装置 (センエンジン アリング (株) 製 PL-10-110) で5分間洗浄したものを陽極として用いた。

【0027】正孔移動剤としてポリ (N-ビニルカルバゾール) (BASF社製、Luvican M170) 10g、電子移動剤として2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール [(ブチル-PBD) (株) 同仁化学研究所製] 10g、蛍光物質として3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン (クマリン7) 0.2gを1,2-ジクロロエタン1000gに溶解し、発光層形成用の塗布溶液とし、浸漬槽6に入れた。また溶剤溜3に1,2-ジクロロエタン50ccを入れた。

【0028】チャッキング装置5で洗浄したガラス基板をつかみ、昇降装置4を下降させ、ガラス基板を上から10mmの高さまで塗布溶液中に浸漬させ、次いで、150mm/分の速度で引き上げ、ガラス基板の下端が塗布溶液から出たところで昇降装置を停止し、そのまま1分間保持した。次いで、150mm/分の速度で引き上げ塗布を完了し、ただちに50℃の乾燥機にいれ発光層を形成した。

【0029】ついでその上にシャドーマスクを介して1mm角に陰電極を形成し、素子の面積を規定した。陰電極は金属マグネシウムを真空蒸着して形成した。陰電極は第2図に示すように、A, B, Cは基板上端から25mmに、D, E, Fは50mmに、G, H, Iは75mmのところそれぞれ25mmづつはなして合計9個設けた。つぎにそれぞれの電極から銀ペーストを用いて金線をリード線としてとりだした。このようにして作製した素子にITO9を陽極としてそれぞれの素子に20Vの直流電圧を印加するといずれの素子も緑色光を発した。

【0030】色彩輝度計BM-7 (東京光学機械 (株) 製) にアタッチメントレンズ (AL-7) を取付け、測定角を0.1°にし、レンズと発光面の距離を52mmとして発光面にレンズの焦点を合わせた (この時の測定面積は0.1mmφになる)。輝度の測定点は1mm角の素子の一辺から0.25, 0.5, 0.75mmのところそれぞれ0.25mmはなして3カ所、合計9カ所を測定した。

【0031】結果を表1に示す。

【0032】

【比較例1】実施例1において、溶剤溜めに溶剤を入れず、またガラス基板を上から10mmの高さまで塗布溶液中に浸漬したのち、150mm/分の速度で浸漬槽上部まで一気に引き上げ塗布を完了し、そのまま空気中で1分間保持した後ただちに50℃の乾燥機にいれ発光層を形成する以外は実施例1と同様にして素子を作成し、輝度を測定した。結果を表2に示す。

【0033】実施例1においては同一素子内での輝度のバラツキの少ない、均一な発光が得られるのに対し、比較例1においては同一素子内での輝度のバラツキが大きき*

*く、またリークにより発光しない素子があった。

【0034】

【実施例2】実施例1で作製した素子A-1からI-1と比較例1で作製し、発光した素子A-2、D-2、E-2、F-2、H-2、I-2に別々に、定電流電源を用いて0.1mAの直流電流を印加して連続発光させた。100時間後、初期輝度を測定したのと同じ測定点の輝度を測定した。結果を表3に示す。結果から明らかに本発明の素子の方が耐久性に優れている。

【0035】

【表1】

素子	輝度 (cd/m ²)	平均輝度	バラツキ(%)
A-1	220, 225, 218, 220, 215, 223, 222, 215, 225	220.3	2.4
B-1	225, 222, 227, 220, 225, 217, 227, 220, 218	222.3	2.4
C-1	220, 225, 228, 223, 222, 222, 223, 223, 224	223.1	1.3
D-1	210, 218, 215, 209, 215, 215, 214, 218, 216	214.4	2.5
E-1	210, 213, 215, 218, 215, 208, 212, 215, 215	213.4	2.5
F-1	210, 215, 213, 214, 212, 211, 209, 210, 215	212.1	1.4
G-1	210, 208, 210, 209, 211, 215, 207, 209, 210	209.6	2.4
H-1	210, 209, 210, 212, 213, 216, 218, 209, 210	210.8	3.4
I-1	210, 212, 213, 209, 208, 207, 207, 209, 210	209.4	1.7

【0036】

【表2】

素子	輝度 (cd/m ²)	平均輝度	バラツキ(%)
A-2	200, 230, 218, 185, 221, 222, 217, 233, 205	214.6	13.8
B-2	発光せず		
C-2	発光せず		
D-2	170, 172, 210, 168, 165, 175, 172, 168, 158	173.1	21.3
E-2	150, 155, 152, 145, 172, 181, 142, 160, 152	156.6	15.6
F-2	160, 162, 158, 147, 168, 171, 158, 165, 172	162.3	9.4
G-2	発光せず		
H-2	120, 142, 133, 115, 125, 136, 125, 131, 135	129.1	10.9
I-2	140, 125, 142, 138, 141, 145, 142, 127, 138	137.6	9.2

【0037】

【表3】

素子	輝度 (cd/m ²)	平均輝度
A-1	154, 158, 153, 154, 150, 156, 155, 151, 157	154.2
B-1	158, 155, 158, 154, 157, 152, 157, 155, 152	155.3
C-1	154, 157, 157, 155, 155, 155, 155, 155	155.3
D-1	147, 153, 152, 147, 152, 152, 152, 153	151.1
E-1	148, 152, 152, 153, 152, 150, 152, 152	151.4
F-1	149, 150, 150, 154, 150, 149, 150, 150, 152	150.4
G-1	149, 148, 151, 150, 152, 153, 152, 152, 150	150.8
H-1	148, 149, 152, 151, 151, 152, 152, 149, 150	150.4
I-1	150, 150, 151, 150, 150, 149, 148, 150, 150	149.8
A-2	85時間後発光しなくなった	
D-2	34, 30, 0, 33, 28, 18, 16, 22, 35	24.0
E-2	18, 21, 20, 20, 15, 13, 18, 15, 18	17.6
F-2	20, 19, 21, 25, 18, 17, 18, 18, 16	19.1
H-2	22, 20, 20, 24, 23, 15, 18, 18, 18	19.8
I-2	18, 24, 20, 22, 20, 20, 15, 22, 18	19.9

【0038】

【発明の効果】本発明によれば耐久性に優れた、発光効率が良好で、発光むらのない有機電界発光素子が容易に得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための浸漬塗工装置の一例を示す図である。

【図2】実施例および比較例で製造した塗布型有機電界発光素子の平面図である。

【符号の説明】

1 基板

2 溶剤

3 溶剤溜

4 昇降装置

5 チャッキング装置

6 浸漬槽

7 塗布溶液

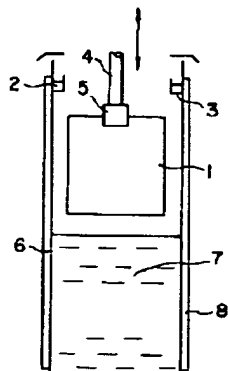
8 加熱装置

9 ITO電極

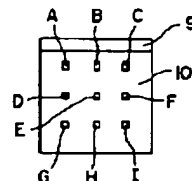
10 塗布された発光層

A～I 陰電極

【図1】



【図2】



Japanese Patent Publication

[Publication Number] H4-337284

[Publication date] November 25, 1992

[Application number] H3-109165

[Application date] May 14, 1991

[Applicant] 000000033

Asahi Kasei Corporation

[Inventor] Mori Yoshihiko

[Inventor] Endo Hiroshi

[Title of the Invention] ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

[Abstract]

[Purpose] To obtain the organic electroluminescence element having good luminance efficiency and durability

[Configuration] In an electroluminescence element having a luminescence layer comprising electron hole mobility compound and electron mobility compound between a pair of electrodes, dispersion of the brightness of the organic electroluminescence element is within 5% of the average brightness.

[Claims]

[Claim 1] In an electroluminescence element having a luminescence layer comprising electron hole mobility compound and electron mobility compound between a pair of electrodes and having thickness of less than 2500 Å, dispersion of the brightness of the organic electroluminescence element is within 5% of the average brightness.

[Claim 2] In a manufacturing method of an electroluminescence element in which solvent including the electron hole mobility compound, the electron mobility compound and fluorescent material is coated and dried on electrodes placed on a base, after coating the solvent on electrodes placed on a base, leveling is conducted in steam of the solvent at drying period.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Applicability] The present invention is related to a high performance electroluminescence element having good durability.

[0002]

[Prior Art] The organic electroluminescence element is formed with sandwiching organic fluorescent material between opposed electrodes, and emits light when electron charged into one electrode is recombined with electron hole charged into another electrode in the luminescence layer. Though applying single crystal of organic electroluminescence or thin film formed with the vapor deposition to such element has been tried, as density of electron hole or electron, which is carrier, is very low and the excitation probability of functional molecule is low, efficient luminescence can not be obtained, power consumption and brightness are not satisfied.

[0003] It is known from Kokai S57-51781, Kokai S59-194393 and Kokai S63-295695 that high luminescence efficiency can be obtained by placing an electron hole injection layer between the anode and the luminescence layer to increase the density of electron hole which is carrier. Furthermore, it is known from Kokai S63-264692 that wide range of emission wavelength can be controlled and high luminescence efficiency can be obtained by forming the luminescence layer placed between the electron hole injection transportation layer and the anode with single organic host material and a little amount of fluorescent material.

[0004] However, in those methods, durability at consecutive emission is weak and as it is general to form the film with the vacuum deposition, productivity is low. Inventors of the present invention have suggested the method to obtain an organic electroluminescence element having high emission efficiency and being manufactured easily and with low cost in Kokai H-275298 and Kokai H3-51106. The organic layer can be obtained with coating solution, and an element can be obtained with easy manufacturing and low cost, but stability at emission with high brightness is not sufficient.

[0005]

[Problem to be Solved by the Invention] The purpose of the present invention is to provide an organic electroluminescence element having good durability and high efficiency emission characteristic and also to provide a manufacturing method having good productivity with low cost.

[0006]

[Means to Solve the Problem] Inventors of the present invention has studied to improve durability of the organic electroluminescence element to find that the high efficiency organic electroluminescence element having good

durability can be obtained by reducing dispersion of brightness on the organic electroluminescence element and make the present invention. That is, the present invention suggests that in an electroluminescence element having a luminescence layer comprising electron hole mobility compound and electron mobility compound between a pair of electrodes and having thickness of less than 2500 Å, dispersion of the brightness of the organic electroluminescence element is within 5% of the average brightness. Furthermore, it also suggests that in a manufacturing method of an electroluminescence element in which solvent including the electron hole mobility compound, the electron mobility compound and fluorescent material is coated and dried on electrodes placed on a base, after coating the solvent on electrodes placed on a base, leveling is conducted in steam of the solvent at drying period.

[0007] In the present invention, the dispersion means that a percentage against the average brightness of either one of value of the highest brightness or the value of lowest brightness whichever has larger difference to the average brightness, when the average brightness is a arithmetic average of all measurements of more than two points in the same element defined by anode or cathode measured with a luminance meter of measuring area 0.1mm ϕ . Hereinafter, the present invention is explained in more detail.

[0008] The organic electroluminescence element emits light when electron hole injected from the anode is recombined with electron charged from cathode in the luminescence layer, and it is called as an electric current injection type luminescence element. Such luminescence element emits light under the constant electric current conditions in general. However, even under the stable electric current conditions, the luminescence brightness downs gradually. Though the reason is still not clear, it is assumed that compounds being used are resolved or the electron hole injection transportation layer and the luminescence layer are mixed at their interface, thereby function of each layer can not be separated clearly, as a result injection and mobility of electron hole are decreased, and luminescence ability is also degenerated.

Therefore, it is thought that finding more stable compounds is important to improve the durability. Therefore, it can not be imagined that the durability is increased by reducing dispersion of brightness, like the present invention.

Furthermore, the element having small dispersion can be manufactured with a simple method like after coating the illumination layer on the electrode, leveling is conducted in the solution vapor at drying, when it is manufactured with coating method.

[0009] Many methods of coating and drying for manufacturing a sheet object with coating solution on a base and drying are introduced in prior arts. For example, the method to improve surface smoothness of the sheet object by keeping temperature of the coating compound, base and the gas atmosphere the same at low temperature in case of coating organic solvent solution is known (Kokai S54-6253). In these methods, drying process starts just after finishing coating the solution on the base. The drying process is conducted forcibly like circulating dried air or blowing warm air, to prevent film thickness from unevenness caused by arising of convection in coating liquid on the base, and this process is especially effective for coating on a substrate having large area successively.

[0010] However, these methods are not sufficient because uneven film thickness caused by appearing of uneven surface or appearing of uncoated spots (pinholes) when film thickness is less than 2500 Å and highly even surface is required, as in the coated organic electroluminescence element. Because, when electrodes are formed in both sides of the thin film and electric current is applied between the electrodes to emit light, like the organic luminescence element, even film thickness is required at even very minute part. If the film thickness is uneven, as more electric current passes thinner part, the thinner part emits stronger light, light emission at thicker part is weaker, therefore luminescence intensity is uneven. Or, if the pinholes appear, as leak part of electric current is formed, unfavorable phenomena for the organic electroluminescence element such as low light emission or no light emission occur.

[0011] However, by conducting leveling in the solution vapor at drying process after coating, uniform light emission element can be obtained. At the same time, though repelling or pinhole caused by defects of surface of the base in traditional coating methods, repelling or pinhole becomes difficult to occur using the present invention. Though it is favorable to use the same solution as used for the luminescence layer as solution for leveling at drying, if mixed solution is used, one of solution among the mixed solution can be used for leveling.

[0012] Higher concentration of solution for leveling is favorable, and the concentration is more than 0.1%, more favorably more than 1%, and less than the saturated concentration. Longer leveling time is favorable, but more than 10 seconds is enough in general. The temperature is not specified, but heating can be conducted according to need. In order to obtain air containing high concentration of solution vapor for leveling, blow and circulate mixture of the solution vapor and air by predetermined ratio, or place a container pooling the solution in it in the drying zone.

[0013] Though an organic electroluminescence element of the present invention includes the luminescence layer comprising organic material sandwiched between anode and cathode, and the electron hole injection layer and/or the electron hole prevention layer, electron injection layer can be placed according to need. The luminescence layer can comprise electron hole mobility compound, electron mobility compound, fluorescent material and polymer molecule adhesive, and the polymer molecule adhesive can have functions of electron hole mobility compound, electron mobility compound or fluorescent material.

[0014] The electron hole injection layer is a layer placed between the anode and the luminescence layer, formed with the electron hole mobility compound and formed with only the electron hole mobility compound or using the polymer molecule adhesive according to need. The electron hole prevention layer, the electron injection layer is a layer placed between the luminescence layer and the cathode, formed with electron mobility compound or using the polymer molecule adhesive according to need.

[0015] As electron hole mobility compound, compound whose ionization potential is smaller than 8eV, and electron hole mobility of it at electric intensity of $1 \times 10^5 \text{V/cm}^3$ is more than $1 \times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{V} \cdot \text{sec}$ is used, and well known compounds such as triphenylamine such as N, N' - diphenyl - N, N' - di(3 - methyl phenyl) - 1, 1' - biphenyl - 4, 4' - diamine, tertiary amine such as N - isopropyl carbazole, pyrazoline derivatives, stilbene compounds, oxadiazole, or hydrazone compounds is used, and as material having both functions of electron hole mobility compound and polymer adhesive, polysilylene such as poly(N - vinylcarbazole), poly(4 - diphenyl amino phenyl methyl methacrylate, and poly(phenyl methyl silylene) are named.

[0016] As electron mobility compound, compound having electron affinity larger than 0.1eV is favorable, oxadiazole derivatives, oxazole derivatives,

styryl compounds, vinylene compounds, diaryl butadiene, or stilbene compounds is used, and as material having both functions of electron mobility compound and polymer adhesive, polymers including 1, 3, 4 – oxadiazole backbone in main chain or lateral chain are named.

[0017] A fluorescent material can be selected among dyes for dye laser, fluorescent brightening agents, or compounds showing fluorescent by ultraviolet illumination, arbitrarily. For example, aromatic compounds such as anthracene, naphthalene, or perylene, fluorescent dye, xanthene dye, and styryl dye are named. As the polymer adhesive, solvent soluble resin such as polyvinyl chloride, polycarbonate, polystyrene, poly(N – vinylcarbazole), polymetmethacrylate, polybutylmethacrylate, polyester, polysulphone, polyphenyleneoxide, polybutadiene, hydrocarbon resin, ketone resin, phenoxy resin, polysulfone, polyamide, ethylcellulose, vinyl acetate, ABS resin, or polyurethane resin, or hardening resins such as phenol resin, xylene resin, petroleum resin, urea resin, melamine resin, unsaturated polyester resin, alkyd resin, epoxy resin, silicone resin can be used.

[0018] In the method of the present invention, the coating solution can be obtained by solving solid component above mentioned into the organic solvent. The organic solvent can be used is any organic solvent having the boiling point lower than 150°C, for example, one of toluene, methyl ethyl ketone, dioxane, tetrahydrofuran, chloroform, 1, 2 – dicloethane, acetic ether, acetone and ethanol, or mixed solution of them.

[0019] In any case, coating solution should be resolved evenly, solvent which can resolve materials to be used should be selected. In the organic electric luminescence element according to the present invention, the luminescence layer is formed on anode on the base, and cathode is formed after that, the order can be reversed. When it is deemed necessary, the luminescence layer is formed after the electron hole injection layer is formed on the anode, and the electron hole prevention layer, electron injection layer can be formed on them.

[0020] Though translucent or opaque conductive material is used for the anode formed on the base, if the cathode is opaque, the anode must be translucent. As a favorable example, conductive oxide material such as tin oxide, indium oxide, indium tin oxide (ITO), metal such as gold, silver or chromium, inorganic conductive material such as copper iodide, or copper sulfide, or conductive polymer such as polythiophene, polypyrrole, or

polyaniline are named.

[0021] A favorable cathode is a translucent or opaque electrode formed with simple metal or rare earth such as indium, silver, aluminum, lead, magnesium, lanthanum, europium, or ytterbium or compound of them. As the insulation base, there is no limitation especially, flexible base such as polyethylene terephthalate, cellulose acetate, polycarbonate, polyvinyl chloride or glass are allowed.

[0022] Though coating can be conducted with usual well known method such as immersion coating, spin coating, spray coating or roll coating, especially the effect is eminent in the immersion coating. Though solution concentration differs according to coating method and film thickness, it is favorable that 0.5~5 weight percent of solid content in general.

[0023] In a method of the present invention, in the immersion coating method, a zone filled with the solution is placed in top part of the immersion tank. An example of the coating facility is shown in Fig.1. Numeral 6 denotes the immersion tank, and the coating solution is placed in it. 3 is a solution reservoir in which solution 2 is filled for creating high concentration solution steam zone. For the zone in which the solution is filled, it is favorable to use the solution having the same composition as solution used for the coating solution. If heat capacity of the base is small, and temperature of the base decreases when it passes through the high concentration solution vapor, the zone in which the solution vapor is filled can be heated with the heater 8.

[0024] After passing through the high concentration solution vapor, well known drying zone is placed to dry. As the organic electroluminescence element of the present invention has high light emission efficiency, and evenness of light emission is high, it can be used for many types of display elements such as a backlight of a liquid crystal display, or flat panel display.

[0025]

[Embodiment] Hereinafter, the present invention is explained in more detail with embodiments.

[0026]

[Embodiment 1] A glass substrate having 100mm square, 1.1mm of thickness on which ITO film of 1000Å is formed (ITO glass)[manufactured by HOYA] is washed with ultrasonic in acetone and dried, after that cleaned with ultra violet cleaner (manufactured by SEN ENGINEERING, PL-10-110) for 5 minutes, and then it is used as anode.

[0027] 10g of poly(N · vinylcarbazole) [BASF, Luvican M170] as electron hole mobility agent, 10g of 2 – (4' – tert – butylphenyl) – 5 – (4" – biphenyl) – 1, 3, 4 – oxadiazole [(butyl · PBD) DOJIN KAGAKU KENNKYUUJO] as electron mobility agent, and 0.2g of 3 – (2 – benzoimidazolyl) – 7 – N, N – diethylamine coumarine (coumarine 7) as fluorescent material are resolved in 100g of 1, 2 – dichloroethane to form coating solution for luminescence layer, and put into the immersion tank 6. And 5cc of 1, 2 – dichloroethane is put into the solution reservoir 3.

[0028] The cleaned glass substrate is gripped by the chuck 5 and it is immersed into the coating solution at 10mm from the top by descending the elevator 4, then it is pulled at speed of 50 mm/minute, the elevator is stopped when bottom end of the glass substrate comes out of the coating solution, and the state is kept for 1 minute. Then, the glass substrate is pulled up at speed of 150mm/minute to finish coating, and then it is put into the dryer of 50°C to form the luminescence layer.

[0029] Next, 1mm square of cathode is formed on the glass substrate via the shadow mask to determine the area of an element. The anode is formed with conducting vacuum deposition of metal magnesium. As shown in Fig.2, cathode electrodes A, B, C are placed at 25mm from top end of the glass substrate, D, E, F are placed at 50mm from the top end, and G, H, Q are placed at 75mm from the top end, total 9 cathode electrodes are placed at interval of 25mm. When 20V of direct current voltage is applied with anode of ITO 9 to each element manufactured as above mentioned, every element emits green light.

[0030] An attachment lens (AL-7) is attached to the color brightness photometer BM-7 (TOKYO KOGAKU KIKAI) and measuring angle is set to 0.1° , and distance between the lens and the luminescence face is set to 52mm, and focus of the lens is set on the luminescence face (measurement area this time is 0.1mm ϕ). Measuring points of brightness are 3 points of 0.25, 0.5, 0.75mm from one side of the element of 1mm square, total 9 points are measured.

[0031] Results are shown in Table 1.

[0032]

[Comparison example 1] In Embodiment 1, an element is manufactured with the same way except that solution is not put into the reservoir, tafter he glass substrate is immersed into the coating solution at 10mm from the top

end, it is pulled up at speed of 150mm/minute to top of the immersion tank to finish coating, and left for 1 minute in the air and then put into the dryer of 50°C immediately to form the luminescence layer. The results are shown in Table 2.

[0033] Though even luminescence having few dispersion of brightness in the same element can be obtained in Embodiment 1, in Comparison example 1, dispersion of brightness in the same element is large, furthermore element does not emit light is observed.

[0034]

[Embodiment 2] 0.1mA of direct current is applied to element A-1 to I-1 manufactured in Embodiment 1 and element A-2, D-2, E-2, F-2, H-2, I-2 manufactured in Comparison sample 1 and emits light with the constant current power source respectively to conduct successive luminescence. After 100 hours, brightness of points where the initial brightness is measured. The results are shown in Table 3. As it is clear from the results, elements of the present invention have better durability.

[0035]

[Table 1]

Element	Brightness (cd/m ²)	Average brightness	Dispersion (%)
---------	---------------------------------	--------------------	----------------

[0036]

[Table 2]

Element	Brightness (cd/m ²)	Average brightness	Dispersion (%)
---------	---------------------------------	--------------------	----------------

[0037]

[Table 3]

Element	Brightness (cd/m ²)	Average brightness
---------	---------------------------------	--------------------

Luminescence stopped after 85 hours

[0038]

[Effect of the Invention] In the present invention, an organic electroluminescence element having characteristics of good durability, good luminescence efficiency and small luminescence dispersion can be obtained.

[Brief Description of Drawing]

[Fig.1] A drawing to show one embodiment of immersion coating facility according to the present invention

[Fig.2] A plan view of coating type organic electroluminescence element manufactured in the Embodiment and Comparison example

[Explanation of Numerals and Symbols]

- 1... substrate
- 2... solution
- 3... solution reservoir
- 4...elevator
- 5... chuck
- 6... immersion tank
- 7... coating solution
- 8... heater
- 9... ITP electrode
- 10... coated luminescence layer
- A~I... cathode

[Fig.1]

[Fig.2]